

**SYNTHETIC PROCESS FOR OPTICAL ACTIVE CAMPHOR**

---

**Publication number:** CN1059711

**Publication date:** 1992-03-25

**Inventor:** YUNLONG LI (CN); QINGZHI CHEN (CN); GUOLI YANG (CN)

**Applicant:** GUANGZHOU CHEMISTRY INST CHINE (CN)

**Classification:**

- **International:** **C07C45/29; C07C49/437; C07C45/00; C07C49/00;**  
(IPC1-7): C07C45/29; C07C49/437

- **European:**

**Application number:** CN19901007672 19900910

**Priority number(s):** CN19901007672 19900910

**Report a data error here**

**Abstract of CN1059711**

The present invention provides a kind of camphor synthesis using Zn-Ca as catalyst. Said method makes borneol at fixed bed conduct solvent-less, gas phase and pressure reducing dehydrogenation, the temp. is 240-320 deg.C, pressure 0-60 mm Hg, when idle speed is 0.5-0.8/hr, the keeping rate of optical fineness of obtained camphor is equal to or larger than 99%, camphor pureness equal to or larger than 99%, dehydrogenated reaction selectivity equal to or larger than 99%, camphor yield equal to or larger than 95%.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1059711A



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90107672.4

[51] Int.Cl<sup>8</sup>  
C07C 49/437

[43] 公开日 1992年3月25日

[22]申请日 90.9.10  
[71]申请人 中国科学院广州化学研究所  
地址 510650 广东省广州市五山 1122 信箱  
[72]发明人 李允隆 陈庆之 杨国丽 曹舒林  
蔡晓军 刘尧权 曾梅珍

[74]专利代理机构 中国科学院广州专利事务所  
代理人 李继兰

C07C 45/29

说明书页数: 3 附图页数: 1

[54]发明名称 光学活性樟脑的合成方法

[57]摘要

本发明属于光学活性樟脑合成方法。

用一般的樟脑合成法得到的樟脑是消旋的,在制备光学活性樟脑的现有方法中,所得产品的光学纯度比原料的光学纯度降低较多,而且需要使用化学试剂。本发明提供一种以铈-钙作催化剂的合成樟脑方法,该方法使龙脑在固定床中进行无溶剂气相减压脱氢,温度为 240-320℃,压力为 0-60mmHg,物料空速为 0.05-0.8 时<sup>-1</sup> 所得樟脑的光学纯度保持率>99%,樟脑纯度>99%,脱氢反应选择性>99%,樟脑的收得率>95%。

(BJ)第1456号

BEST AVAILABLE COPY

>20<

## 权 利 要 求 书

1、一种制备光学活性樟脑的方法，该方法将光学活性龙脑进行脱氢反应，其特征为脱氢反应在气相减压下进行，不须加入任何溶剂，反应温度为240—320℃，压力为0—60mmHg，物料空速为0.05—0.8时，全过程是在固定床流通式反应器中完成的。

2、根据权利要求1中所述的方法，其特征在於所述的固定床是  
○ 锌—钙型固体催化剂。

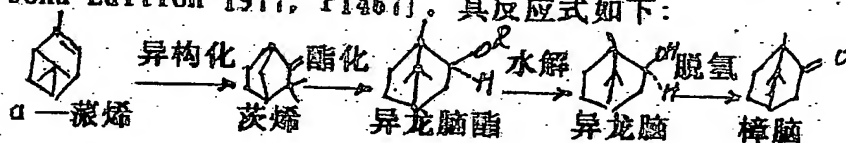
3、根据权利要求1中所述的方法，其特征在於所述的固定床流通式反应器，由原料瓶、反应柱和接受器组成，反应柱内装有催化剂，外有加热系统，其一端与原料瓶相连，另一端经接受器、冷凝器与真空系统相连，原料瓶与氢气系统相连，并有加热系统。

4、根据权利要求1、2所述的方法，其特征在所述的催化剂使用前须经氢气还原，还原温度为250—340℃，时间2—6小时，催化剂活性下降后可以再生使用。

# 光学活性樟脑的合成方法

本发明属于光学活性樟脑合成法。

樟脑在工业和医药上有广泛用途。近来光学活性樟脑常用作合成手性化合物的原料。一般的合成樟脑都由  $\alpha$ -蒎烯出发，经过异构化、酯化、水解和脱氢等四步制得。[J.D.Roberts and M.C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, W.A.Benjamin, Inc., Second Edition 1977, P1467]。其反应式如下：



也可以用  $\alpha$ -蒎烯的异构化产物蒎烯直接水合得到异龙脑，后者进一步脱氢制备樟脑[CN 851 04105]。以上方法中异龙脑脱氢是采用碱式碳酸铜作催化剂，并加入二甲苯作溶剂进行的，而且得到的樟脑均是消旋的。天然樟脑是光学活性的，其右旋和左旋物分别为 + 44° 和 - 44° 左右(C- 10, 乙醇中)。天然樟脑多为右旋的，左旋品较少，价钱也较昂贵。

文献[藤原义人，烟忠太，松原义治，日本化学会志，1975，(2)，P. 366—368]提出了在一氯乙酸存在下，用阳离子交换树脂催化  $\alpha$ -蒎烯水合，产物用铜—锌催化脱氢制备光学活性樟脑。但用该法制备的樟脑，其光学纯度比原料的光学纯度降低较多，而且在脱氢反应要加入有机溶剂。专利[CN85102398]用光学活性松节油成功地合成了光学活性龙脑，这为合成光学活性樟脑提供了较为方便的原料来源。

本发明的要点在于：(1)用专利[CN85102398]的方法制备的光学活性龙脑或其它来源的光学活性龙脑为原料。(2)用锌—钙作催化剂，使龙脑在固定床中气相减压脱氢制备樟脑。反应中无需加溶剂，反应温度为240—320℃，压力为0—50mmHg，物料空速为0.05—0.8时<sup>-1</sup>。

脱氢反应在固定床流通式反应器中进行。该装置主要由原料瓶、反应柱和接受器组成。反应柱内装催化剂，外有加热系统，其下端与带有三个口的原料瓶相连。该瓶其余两个口分别连接氢气供给系统和插入温度计，瓶外设有加热系统。柱的上端与接受器相连，后者经冷凝器与真空系统相接。催化剂在使用前必须用氢气还原，在250—340℃常压下进行2—6小时。催化剂可以重复使用，活性下降后可以再生。

本发明方法制备的樟脑光学纯度保持率>99%，樟脑纯度>99%，脱氢反应的选择性>99%，樟脑的收得率>95%。

#### 实例一

按权利[CN85102398]的方法，以纯度为98.7%， $[\alpha]_D^{25} + 47.00$ 的 $\alpha$ -蒎烯为原料，用脱铝丝光沸石催化水合制备龙脑。产物用丝光沸石处理除异龙脑，得到纯度为99.6%， $[\alpha]_D^{25} + 34.40$ 的龙脑，取其30.6克放入原料瓶中。置1101型锌—钙催化剂200克于反应柱中，并在285℃下通氢还原4小时。然后停止通氢，抽真空至压力为15mmHg，保持柱温在285℃，加热原料瓶至120℃。经2小时后，得到樟脑29.1克，纯度为100%， $[\alpha]_D^{25} + 40.88$ ，得率为96.4%。

#### 实例二

以纯度为99.5%， $[\alpha]_D^{25} + 32.40$ 的龙脑30.0克为原料，按实例1操作，控制柱温在290℃，原料瓶温度在135℃。压力为20mmHg。

经过45分钟反应后得到樟脑28.3克，纯度为100%， $[\alpha]_D^{25} + 38.50^\circ$ ，得率为95.6%。

### 实例三

按实例1操作用纯度为98.6%， $[\alpha]_D^{25} - 24.10^\circ$ 的 $\alpha$ -蒎烯为原料，制得纯度为99.7%， $[\alpha]_D^{25} - 18.10^\circ$ 的龙脑。取其15克为脱氢原料，控制柱温在290℃，原料瓶温度在120℃，压力为15mmHg，经过1小时反应后，得到樟脑14.2克。其纯度为100%， $[\alpha]_D^{25} - 21.50^\circ$ ，得率为96.0%。

### 实例四

用纯度为99.5%， $[\alpha]_D^{25} - 30.50^\circ$ 的龙脑35克为原料。按实例1操作，控制柱温在280℃，原料瓶温度125℃，压力为20mmHg。经2小时反应后得到樟脑33.7克，纯度为100%， $[\alpha]_D^{25} - 36.25^\circ$ ，得率97.6%。